

## ***Ab-initio*-Berechnungen des $\pi$ -Bindungsbeitrages in $\text{BF}_3$ und $\text{BCl}_3$**

**Walter Kosmus\* und Kurt Kalcher**

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,  
Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 13. Februar 1981. Angenommen 7. April 1981)

*Ab initio* Calculations of the  $\pi$ -Contribution in  $\text{BF}_3$  and  $\text{BCl}_3$

Ab initio gradient calculations were performed on  $\text{BF}_3$  and  $\text{BCl}_3$  to evaluate the  $\pi$ -contribution in these compounds. The influence of the basis set on the results is studied for borontrifluoride. For the chlorine compound the  $\pi$ -contribution is smaller than for the fluorine compound.

(*Keywords*: *Ab initio*;  $\pi$ -Bonding; Boronchloride; Boronfluoride)

### **Einleitung**

Die Borhalogenide vom Typ  $\text{BX}_3$  sind seit langem Gegenstand ausführlicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Diese Fülle an experimentellem Material führte zu kontroversiellen Ansichten über die Bindungsstruktur dieser Verbindungsklasse. Die Borhalogenide  $\text{BX}_3$  gehören zur Punktgruppe  $\text{D}_{3h}$ ; die ebene Anordnung und die Elektronenkonfiguration der Atome lassen die Möglichkeit einer  $\pi$ -Donorbindung der Halogene zum Bor hin zu. Über die Bedeutung dieses Effektes innerhalb der Gruppe der Halogene verbunden mit der Frage, ob er mit steigender Ordnungszahl zu- oder abnimmt, bestehen verschiedene Auffassungen<sup>1,2</sup>, je nachdem welche physikalische Observable mit dem  $\pi$ -Elektroneneffekt in Zusammenhang gebracht wird. Die Bedeutung dieses Beitrages zur Bindungsenergie ist deshalb wesentlich, da er ein dominierender Faktor jener Reorganisationsenergie ist, die beim Übergang des Borhalogenids von der planaren in die pyramidale Anordnung bei der Ausbildung eines Lewis-Säure-Basen-Adduktes aufgebracht werden muß. Für Bortrifluorid gibt es eine ganze Reihe von quantenchemischen Rechnungen zur

Abschätzung des  $\pi$ -Bindungsanteiles, welche teils mit semiempirischen<sup>1,3</sup>, teils mit *ab-initio*-Methoden<sup>4,5</sup> vorgenommen wurden.

Für die Borhalogenide  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBr}_3$  existiert eine frühe, sehr vereinfachte semiempirische Berechnung<sup>6</sup>, deren Ergebnisse für  $\text{BF}_3$ , wo Vergleiche mit *ab-initio*-Rechnungen möglich waren, überraschend gut sind. Um den Trend innerhalb der Gruppe festzustellen, lag es nahe, *ab-initio*-Rechnungen von  $\text{BCl}_3$  unter diesem Gesichtspunkt auszuführen.

Als „ $\pi$ -Elektronenenergie“ der Borhalogenide wird jener Energieunterschied verstanden, der aus einer Rechnung mit vollem Basissatz am Bor und einer unter Vernachlässigung der  $p_z$ -Funktion resultiert.

Da die bisherigen *ab-initio*-Rechnungen am  $\text{BF}_3$  mit verschiedenen großen Basissätzen Ergebnisse lieferten, die bis zu 20% differieren, blieb die Frage offen, ob eine Vergrößerung der Basis zu einer entscheidenden Änderung dieses Wertes führt bzw. ob eine unter Schranke angenähert wird.

### Rechenmethode

Da die Fragestellung eine Optimierung der Geometrie verlangt, war die Methode der Wahl die Kräfteverfahren nach *Pulay*<sup>7</sup> mit Hilfe des Programmes TEXAS<sup>8</sup>.

Für  $\text{BF}_3$  wurden einerseits Rechnungen mit einem (9,5), [5,3]<sup>9</sup>-Satz von Gaußfunktionen, andererseits mit einem (11,7) für Bor und (13,8) für Fluor<sup>10</sup> mit derselben Kontraktion<sup>11</sup> ausgeführt. Das Kraftfeld zur Relaxation der Kräfte wurde von *Wolfe* und *Humphrey*<sup>12</sup> übernommen.

Der Bindungsabstand für die BF-Bindung ist mit dem kleineren Satz 1,314 Å, mit dem größeren 1,312 Å erhalten worden, in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Werten<sup>13,14</sup>.

Der Bindungsabstand im  $\text{BF}_3$  scheint wenig basisabhängig zu sein, da bereits ein wenig aufwendiger (5,2)-Satz den experimentellen Abstand korrekt wiedergibt<sup>5</sup>.

Aus Dimensionsgründen konnten die Rechnungen für  $\text{BCl}_3$  nicht mit demselben Aufwand durchgeführt werden wie für  $\text{BF}_3$ . Für Bor wurde ein (9,5)-, für Chlor ein (13,10), [6,5]<sup>11</sup>-Basissatz verwendet. Es ergibt sich ein BCl-Minimumsabstand von 1,87 Å, der um 0,13 Å größer als der experimentelle Wert ist. Dieser Fehler ist vor allem auf den Verzicht von d-Funktionen am Chlor zurückzuführen, welche bei der Berechnung der Kräfte der Elemente der dritten Periode einen wesentlichen Einfluß haben<sup>19</sup>.

Es ist jedoch anzunehmen, daß der Fehler in der  $\pi$ -Elektronenenergie geringer ausfällt, da der Unterschied zweier Minima berechnet wird.

## Ergebnisse und Diskussion

Tab. 1 zeigt die Gesamtenergie und die  $\pi$ -Elektronenenergien in Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz. Wie man ersehen kann, weist der  $\pi$ -Beitrag einen enormen Sprung beim Übergang von einer (5,2)-Minimalbasis zu größeren Basissätzen auf. Während sich die Gesamtenergie bei Verwendung des großen Basissatzes gegenüber

Tabelle 1. Rechnungen für  $\text{BF}_3$  und  $\text{BCl}_3$ 

	Basissatz	Energie (a. u.)	$\pi$ -Elektronenenergie (kcal/mol)	Lit.
$\text{BF}_3$	(11,7) (13,8) [5,3]	— 323,2342	37,1	diese Arb.
	(9,5) [5,3]	— 323,2023	38,3	diese Arb.
	(10,5)	— 322,9018	59	4
	(9,5) [4,2]	— 323,1241		15
	(7,3)	— 322,452087	50,4	5, 17
	(5,2)	— 319,796249	100,3	5
	(5,2)	— 320,312		18
	(8,2)	— 320,976		18
	STO 3G	— 318,6619		16
	STO 4-31G	— 322,7863		16
	semiempirisch		47,8	6
	semiempirisch		56—123	3
$\text{BCl}_3$	(9,5) (13,10) [5,3] [6,5]	— 1401,7642	24,7	diese Arb.
	semiempirisch		29,8	6
	semiempirisch		50—114	3
	EHT		18,2	22

einem mittleren noch um ca. 20 kcal/mol absenkt, ändert sich der  $\pi$ -Beitrag kaum. Wenn auch dem so gebräuchlichen Begriff der  $\pi$ -Elektronenenergie eine strenge quantenmechanische Definition fehlt, so muß betont werden, daß bei diesen Bindungseffekten nicht unerhebliche Korrelationsbeiträge auftreten, die in diesen Rechnungen auf HF-Niveau vernachlässigt werden. Es können daher die Werte von 37 kcal/mol für  $\text{BF}_3$  bzw. 24,7 kcal/mol für  $\text{BCl}_3$  nur als Richtwerte angesehen werden.

In Tab. 2 sind die Molekül- und Orbitalenergien zusammengestellt, für  $\text{BF}_3$  sind die mit der großen Basis berechneten Ergebnisse angegeben, auf eine Angabe der inneren Orbitale wurde verzichtet.

Interessant ist, daß die vereinfachte semiempirische Methode von Cotton und Leto<sup>6</sup> das Verhältnis der  $\pi$ -Beiträge zwischen  $\text{BF}_3$  und  $\text{BCl}_3$

Tabelle 2. *Berechnete Energien und Moleküldaten (a. u.)*

MO	BF <sub>3</sub>		BCl <sub>3</sub>	
	+ p <sub>z</sub>	- p <sub>z</sub>	+ p <sub>z</sub>	- p <sub>z</sub>
a <sub>2</sub> '	-0,678	-0,677	-0,492	-0,493
e''	-0,696	-0,701	-0,511	-0,513
e'	-0,705	-0,701	-0,515	-0,518
a <sub>2</sub> ''	-0,781	-0,747	-0,567	-0,539
e'	-0,823	-0,820	-0,630	-0,628
a <sub>1</sub> '	-0,865	-0,865	-0,753	-0,757
e'	-1,666	-1,665	-1,262	-1,259
a <sub>1</sub> '	-1,714	-1,710	-1,298	-1,290
a <sub>1</sub> '	-7,850	-7,909	-7,891	-7,927
T	323,2342	323,3564	1401,9446	1401,9822
V <sub>nn</sub>	110,8658	108,9845	213,0155	208,2410
V <sub>ee</sub>	236,6494	234,6833	732,1343	727,4304
-V/2T	1,0003	1,0001	0,9999	0,9998
R <sub>BX</sub> (Å)	1,312	1,334	1,870	1,920
Überlappungspopulationen				
σ	0,455	0,475	0,641	0,680
π	0,140		0,174	

im selben Maße wie die *ab-initio*-Rechnungen wiedergibt. Da angenommen wird, daß sich der Energiebetrag der  $\sigma$ -Bindungen beim Übergang von der planaren in die pyramidale Anordnung kaum ändert<sup>3</sup>, können die erhaltenen  $\pi$ -Elektronenenergien auch als Maß für die Reorganisationsenergie herangezogen werden.

Erwähnenswert ist, daß der Effekt der Halogen-Bor- $\pi$ -Donorbindung, durch das Symmetrieverhalten der Orbitale bedingt, auf ein einziges Molekülorbital, dem a<sub>2</sub>'', beschränkt ist. Setzt man *Koopmans* Theorem voraus, stimmt dieses Orbital mit der vierten Bande im Photoelektronenspektrum<sup>21</sup> und deren Schwingungsfeinstruktur überein, einer zu niedrigeren Frequenzen verschobenen symmetrischen Valenzschwingung.

Die *Mullikenschen* Populationsanalysen zeigen eine leichtere Polarisierbarkeit der Valenzelektronen des Chloratoms und damit eine stärkere Überlappung mit dem p<sub>z</sub>-Orbital des Boratoms. Dies kommt jedoch energetisch nicht so stark zum Tragen wie im BF<sub>3</sub>. Die größere  $\pi$ -Überlappungsdichte BCl<sub>3</sub> ist in Übereinstimmung mit den <sup>11</sup>B-Kernresonanzspektren, aus denen ebenfalls ein größerer  $\pi$ -Elektronen-shift geschlossen wurde<sup>23</sup>. Da einerseits der energetische Beitrag,

andererseits die Überlappungsdichte als Maß für den  $\pi$ -Effekt herangezogen wurden, ergab sich eine kontroverielle Diskussion. Während der Energieanteil im  $\text{BF}_3$  größer ist, ergibt sich für  $\text{BCl}_3$  ein um 25% höherer Betrag der Überlappungsdichte. Dies scheint auch im Widerspruch mit der *Lewis*-Acidität in der Reihenfolge  $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$  zu stehen. Diese Säurestärke wird jedoch von mehreren Faktoren beeinflusst.

Ein wesentlicher Faktor ist die Polarisierbarkeit der Valenzelektronen innerhalb der Gruppe der Halogene, die im Periodensystem von oben nach unten zunimmt. Um die Rolle der Valenzelektronen zu veranschaulichen, wurde eine Transformation der Orbitale zu lokalisierten nach dem Kriterium von *Boys*<sup>24</sup> durchgeführt. Vergleicht man den mittleren Abstand der Ladungszentren der obersten neun besetzten Molekülorbitale, die hauptsächlich die einsamen Elektronenpaare der Halogene repräsentieren, so verschieben sich diese Zentren bei  $\text{BF}_3$  um 0,039 Å weg vom Boratom, wenn man die  $p_z$ -Funktion vernachlässigt. Für  $\text{BCl}_3$  ist der entsprechende Wert 0,064 Å. Die Relaxation der Elektronendichten ist im  $\text{BCl}_3$  um 60% größer als im  $\text{BF}_3$ , die Bindungsverlängerung um 100%. Aus diesen Ergebnisse läßt sich ableiten, daß bei  $\text{BF}_3$  die Deformation der Valenzelektronen stärker ausgebildet werden muß, um für einen  $\pi$ -Beitrag wirksam zu werden. Dies steht auch in Übereinstimmung mit dem HSAB-Prinzip<sup>25</sup>, wonach  $\text{BF}_3$  zu den harten,  $\text{BCl}_3$  zu den weichen Säuren gezählt wird.

Ein weiterer Faktor ist die Elektron—Elektron-Wechselwirkung der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsanteile. Bei Aufhebung der  $\pi$ -Wechselwirkung durch Entfernen der  $p_z$ -Funktion vergrößert sich die  $\sigma$ -Überlappung trotz Verlängerung des Bindungsabstandes. Derselbe Effekt ist bei Adduktbildung zu erwarten, wo die Bindungsvergrößerung bei  $\text{BF}_3$  durchschnittlich 0,06 Å, bei  $\text{BCl}_3$  0,1 Å beträgt. Der Gewinn im  $\sigma$ -Anteil ist bei  $\text{BCl}_3$  größer, wie die Überlappungspopulationen in Tabelle 2 zeigen. Der Übergang in die trigonale Pyramide ist daher bei  $\text{BCl}_3$  begünstigt, die kleinere Reorganisationsenergie führt zu einer größeren Bereitschaft zur Adduktbildung als *Lewis*säure.

Wenn auch der  $\pi$ -Elektronenenergie bzw. dem  $\pi$ -Bindungsanteile eine strenge Begründung fehlen, so erlauben diese Begriffe doch eine im chemischen Sinne verständliche Diskussion thermodynamischer Größen.

### Dank

Wir danken dem RZG Graz für Bereitstellung ausreichender Rechenzeit sowie Herrn Dr. *Pál Czaszar* für die Hilfe bei der Verwendung des Programmes TEXAS.

## Literatur

- <sup>1</sup> Lappert M. F., Litzow M. R., Pedley J. B., Riley P. N. K., Tweedale A., *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3105.
- <sup>2</sup> Massey A. G., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 10. New York: Academic Press. 1967.
- <sup>3</sup> Armstrong D. R., Perkins P. G., *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1216.
- <sup>4</sup> Schwartz M. E., Allen L. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1466 (1970).
- <sup>5</sup> Armstrong D. R., Perkins P. G., *Theor. Chim. Acta* **15**, 413 (1969).
- <sup>6</sup> Cotton F. A., Leto J. R., *J. Chem. Phys.* **30**, 993 (1958).
- <sup>7</sup> Pulay P., *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
- <sup>8</sup> Pulay P., *Theor. Chim. Acta* **50**, 299 (1979).
- <sup>9</sup> Dunning T. H., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- <sup>10</sup> Van Duijneveldt F. B., IBM-Technical Report JR945 (1974).
- <sup>11</sup> Gianolio L., Pavani R., Clementi E., *Gazz. Chim. Ital.* **108**, 181 (1978).
- <sup>12</sup> Wolfe D. F., Humphrey G. L., *J. Mol. Struct.* **3**, 293 (1969).
- <sup>13</sup> Kuchitsu K., Konaka S., *J. Chem. Phys.* **45**, 4342 (1966).
- <sup>14</sup> The Chemical Society, Special Publication No. 11, London (1958).
- <sup>15</sup> Cassoux P., Kuczkowski R. L., Serafini A., *Inorg. Chem.* **16**, 3005 (1977).
- <sup>16</sup> Silla E., Scrocco E., Tomasi I., *Theor. Chim. Acta* **40**, 343 (1975).
- <sup>17</sup> Armstrong P. R., Perkins P. G., *Chem. Comm.* **1969**, 856.
- <sup>18</sup> Preuß H., Janoschek R., *J. Mol. Struct.* **3**, 423 (1969).
- <sup>19</sup> Oberhammer H., Boggs J. E., *J. Mol. Struct.* **56**, 107 (1979).
- <sup>20</sup> Goutier D., Burnelle L. A., *Chem. Phys. Letters* **18**, 460 (1973).
- <sup>21</sup> King G. H., Krishnamurthy S. S., Lappert M. F., Pedley J. B., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **54**, 70 (1972).
- <sup>22</sup> Kato H., Yamaguchi K., Yonezawa T., Fukui K., *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 2144 (1965).
- <sup>23</sup> Phillips W. D., Miller H. C., Muettterties E. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4496 (1959).
- <sup>24</sup> Boys S. E., in: *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State* (Löwdin P. O., Hrsg.). New York: Academic Press. 1966.
- <sup>25</sup> Jensen W. B., *The Lewis Acid-Base Concepts*. New York: John Wiley. 1980.